

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМУ ПОВЕДЕНИЮ МЫШЬЯКА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А. А. КАПЛИН, Н. А. ВЕЙЦ, А. Г. СТРОМБЕРГ, В. П. ГЛАДЫШЕВ,  
Л. Ф. ТРУШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром  
кафедры физической химии)

Противоречивость литературных данных по электровосстановлению мышьяка на ртутных электродах [1—3], отсутствие таких данных для твердых электродов значительно затрудняет подбор условий для определения мышьяка методом пленочной полярографии с накоплением (ППН). В работе [4] показана принципиальная возможность определения микроколичеств мышьяка методом ППН; в работе [5] разработана методика определения мышьяка данным методом в соляной кислоте.

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение электрохимического поведения мышьяка на твердых электродах в условиях ППН. В качестве индикаторных нами использовались графитовый, платиновый и золотой электроды. Электродом сравнения служил насыщенный к. э., фоном — ИМ НСІ. Зависимость анодного тока мышьяка от потенциала предэлектролиза проходит через максимум на всех используемых электродах. Уменьшение величины анодного тока мышьяка при достаточно отрицательных потенциалах предэлектролиза, очевидно, связано с образованием газообразного арсина. Нами исследовалось образование арсина на графитовом и ртутном электродах радиохимическим методом. Исследования показали, что образование арсина происходит при потенциалах отрицательнее  $-0,7$  в. Эти данные согласуются с ходом кривых зависимости анодного тока мышьяка от потенциала предэлектролиза, подтверждая наше предположение о том, что часть восстановленного в процессе предэлектролиза мышьяка гидрируется с образованием газообразного продукта, снижая тем самым количество мышьяка на электроде. Отличие характера кривых на электродах, по-видимому, связано с различной скоростью электрохимического гидрирования мышьяка на этих подложках. Зависимость анодного тока мышьяка от концентрации ионов  $As(3+)$  в растворе и от времени предэлектролиза линейна до определенного предела концентраций ( $2,4-3,2 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л) независимо от типа электрода. Это можно объяснить пассивацией электрода за счет увеличения сопротивления при образовании пленки элементарного мышьяка. Одного порядка величины коэффициента  $\gamma$  [6], рассчитанного из этой зависимости и из заполнения монослоя, подтверждают предположение об адсорбционном насыщении поверхности.

С целью изучения механизма процесса регистрировались программы восстановления  $As(3+)$  на платиновом электроде. При



съемке первой полярограммы наблюдается один пик при:  $\varphi = +0,15$  в. На всех последующих полярограммах регистрируются два пика при  $\varphi = +0,25$  в и  $\varphi = -0,2$  в. Разница в потенциалах первых пиков обусловлена, по-видимому, уменьшением перенапряжения восстановления As (3+) на поверхности, покрытой арсенидом платины. Первый катодный пик приписывается нами восстановлению трехвалентного мышьяка до элементарного с некоторой деполяризацией за счет образования интерметаллида PtAs<sub>2</sub>. Предельное значение тока достигается при концентрации As (3+), равной  $8 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л. Пик при  $\varphi = -0,2$  в, видимо, связан с образованием элементарного мышьяка на поверхности платины, покрытой арсенидом платины. Предельный ток достигается при концентрации As (3+), равной  $1,6 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л. На графитовом электроде катодные пики As (3+) не зарегистрированы в отсутствии других элементов. В присутствии ионов золота на графитовом электроде фиксируются два катодных пика. По-видимому, механизм процесса на золоте аналогичен процессу на платине. Полярограммы восстановления As (3+) и As (0) на платиновом электроде, анодного окисления продукта электролиза на платиновом и графитовом электродах аналогичны. Это может указывать на то, что восстановление As (3+) проходит через стадию образования мышьяка. Но необходимо учесть возможность окисления элементарного мышьяка кислородом воздуха с образованием пленки трехокси мышьяка. Наблюдаемый сдвиг потенциалов катодных пиков мышьяка на платиновом электроде с увеличением концентрации ионов водорода в сторону положительных потенциалов, очевидно, обусловлен облегчением разряда за счет перехода иона арсенита в ион AsO<sup>+</sup>. Направление смещения совпадает с ожидаемым на основании диаграммы Пурбэ. Установлено, что твердая фаза на электроде, определяющая наличие анодного пика, образуется в катодном процессе, характеризующемся максимумом тока при  $\varphi = -0,2$  в. Предэлектролиз при более положительном потенциале не приводит к регистрации анодного тока. Этот вывод подтверждается тем, что добавки иона ТБА уменьшают как второй катодный, так и анодный пики. Зависимость потенциалов анодного пика от концентрации ионов H<sup>+</sup> указывает на участие в электродной реакции ионов водорода. Порядок реакции электроокисления продукта электролиза по ионам водорода равен 0,875. Порядок реакции электровосстановления и электроокисления по ионам хлора близок к нулю, что указывает на то, что комплексы, разряжающиеся на электроде, не содержат ионов хлора. Нами рассчитаны коэффициенты переноса процессов разряда-ионизации мышьяка на графитовом, платиновом и золотом электродах различными методами. Показано, что кинетические параметры электрорастворения мышьяка зависят от материала электрода и от природы элементов, совместно разряжающихся с мышьяком.  $\beta_n$  для процесса электрорастворения мышьяка с платинового электрода 0,7, с золотого 0,96, с графитового при совместном осаждении с золотом 1,37, с медью 1,92, с кадмием 0,96, со свинцом 0,69. С использованием критериев, предложенных Брайниной [6], нами показано, что процесс электроокисления мышьяка на золотом электроде необратим. Рассчитанная величина стандартной константы скорости ( $9,37 \cdot 10^{-8}$  см/сек) в предположении трехэлектронного процесса окисления подтверждает этот вывод. Измерен равновесный потенциал системы As (3+) — продукт электролиза. Измерение  $\varphi_p$  проводится в герметичной ячейке в токе инертного газа над раствором ввиду того, что в присутствии кислорода происходит самопроизвольное растворение продукта электролиза. Нами исследовалось влияние ряда элементов на величину анодного тока, потенциал пика и ширину полупика мышьяка. Введение в рас-



твор ионов меди, платины, палладия и золота приводит к значительному увеличению анодного тока мышьяка. Совместный разряд мышьяка и кадмия или свинца на графитовом электроде приводит к искажению формы пика. Более детально нами изучена система медь — мышьяк. Обнаружен различный характер зависимости анодного тока мышьяка от концентрации ионов меди на графитовом и золотом электродах. Если на графитовом электроде в присутствии соизмеримых концентраций меди наблюдается значительный рост пиков мышьяка, то на золотом электроде пик мышьяка уменьшается в 1,5 раза. Можно предполагать, что повышение чувствительности определения мышьяка в присутствии ряда элементов связано с облегчением разряда мышьяка. С другой стороны, в стадии анодного окисления мышьяка наличие второго компонента на поверхности электрода может привести к изменению активности мышьяка в осадке и соответствующему изменению чувствительности его определения. В системе медь — мышьяк при постоянной концентрации одного из компонентов в растворе и увеличивающейся концентрации второго наблюдается (при использовании в качестве индикаторного золотого электрода) понижение анодных пиков обоих элементов по сравнению с анодными пиками этих элементов в отсутствии второго компонента. Одновременно отмечается появление дополнительных анодных пиков в промежуточной области потенциалов. Зависимость анодного тока от мольной доли одного из компонентов в осадке можно описать параметрическим соотношением, которое в нашем случае будет иметь вид:  $I = B_0 N_{\text{exp}} (-BN^n)$ ,

где величины  $B$  и  $n$  характеризуют природу и величину взаимодействия компонентов.

Нами рассчитаны величины  $B$  и  $n$  для постоянной концентрации меди, равной  $4 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л и меняющейся в интервале  $8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л концентрации мышьяка. Для меди  $B = 1,225$ ,  $n = 2$ ; для мышьяка  $B = 0,132$ ,  $n = 1$ . Эти данные свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия в системе, связанного с образованием между медью и мышьяком соединений. Нами рассчитано соотношение меди и мышьяка в этом соединении. Оно соответствует составу  $\text{CuAs}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Гладышев, А. Джумашев, М. Т. Козловский. Доклады АН СССР, **199**, 5, 1971.
2. Е. Г. Васильева, С. И. Жданов, Т. А. Крюкова. «Электрохимия», **4**, 24, 1968.
3. I. P. Arnold, R. M. Johnson. Talanta, **16**, 1191, 1969.
4. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин. ЖАХ, **25**, 1616, 1970.
5. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин, Н. А. Вейц. В сб.: «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., ИРЕА, вып. 20, 1971.
6. Х. З. Брайнина. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., 1972.